rocess for preparing calcium hydroxide-rich binders for concretes, mortars, lasters, renders, screeds or slurries and use of the binders thus prepared

Patent number:

DE4325829

Publication date:

1995-03-23

Inventor:

MOSER HANS (DE)

Applicant:

WALDKIRCH INST BAUSTOFFPRUEF (DE)

Classification:
- international:

C04B2/02; C04B22/06; C04B28/10; C04B2/00;

C04B22/00; C04B28/00; (IPC1-7): C04B22/06;

C04B28/12; C23F15/00; E04B1/16

- european:

C04B2/02: C04B22/06B6; C04B28/10

Application number: DE19934325829 19930731 Priority number(s): DE19934325829 19930731

Report a data error here

Abstract of DE4325829

Up to now there is no way of adding commercial calcium hydroxide in relatively large amounts to concretes, mortars, plasters, renders or screeds. Calcium hydroxide is necessary, on the one hand in reinforced concretes, mortars, plasters, renders or screeds, for the alkalinity to be maintained at a pH of greater than 9 even during long-term carbonating processes to ensure the passivation of the steel, and also, on the other hand in masonry and rendering mortars and screeds, to enable sealing and crack-healing rearrangement processes to take place. The preparation and the use of granulated calcium hydroxide makes it possible to prepare calcium hydroxide-rich binders for concretes and mortars. The calcium hydroxide-rich binders prepared using granulated calcium hydroxide result in concretes, mortars, plasters, renders or screeds in a lower water requirement in processing and the shrinkage is substantially lower than when commercial calcium hydroxide is used. The calcium hydroxide-rich binders can be used for reinforced and unreinforced concrete and mortar constructions both in new buildings and in building maintenance.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BUNDESREPUBLIK **DEUTSCHLAND**

Patentschrift _® DE 43 25 829 C 1

(61) Int. Cl.6: C 04 B 22/06 C 04 B 28/12

C 23 F 15/00 E 04 B 1/16



DEUTSCHES PATENTAMT Aktenzeichen:

P 43 25 829.8-45

Anmeldetag:

31. 7.93

Offenlegungstag:

Veröffentlichungstag

23. 3.95 der Patenterteilung:

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

(73) Patentinhaber:

Institut für Baustoffprüfung Waldkirch GmbH, 79183 Waldkirch, DE

(74) Vertreter:

Dreiss, U., Dipl.-Ing. Dr.jur.; Hosenthien, H., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Fuhlendorf, J., Dipl.-Ing.; Leitner, W., Dipl.-Ing. Dr.techn.; Steimle, J., Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte, 70188 Stuttgart

(72) Erfinder:

Moser, Hans, 79183 Waldkirch, DE

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

> DE-PS 40 23 266 9 13 534 DE-PS REINSDORF: Leichtbeton, Bd. 1, VEB-Verlag für Bauwesen, 1961, S. 112; ULLMANNS Enzyklopädie der techn. Chemie, Bd. 2, Verlag Chemie, 1972, S. 313;

- (4) Verfahren zur Herstellung kalkhydratreicher Bindemittel für Betone, Mörtel, Putze, Estriche oder Schlämme und Verwendung der so hergestellten Bindemittel
- Bisher gibt es keine Möglichkeit, handelsübliches Kalkhydrat in größeren Mengen Betonen, Mörteln, Putzen oder Estrichen zuzusetzen. Kalkhydrat ist notwendig, damit einerseits in bewehrten Betonen, Mörteln, Putzen oder Estrichen die Alkalität mit einem pH-Wert größer 9 auch während langandauernder Carbonatisierungsprozesse erhalten bleibt, um die Passivierung des Stahles zu gewährleisten, sowie andererseits in Mauer- und Putzmörteln und Estrichen, damit abdichtende und rißheilende Umlagerungsprozesse stattfinden können. Durch die Herstellung und den Einsatz von granuliertem Kalkhydrat ist es möglich, kalkhydratreiche Bindemittel für Betone und Mörtel herzustellen. Die mit granuliertem Kalkhydrat hergestellten kalkhydratreichen Bindemittel bewirken in Betonen, Mörteln, Putzen oder Estrichen einen geringeren Wasseranspruch bei der Verarbeitung und das Schwinden ist wesentlich geringer als beim Einsatz von handelsüblichem Kalkhydrat. Die kalkhydratreichen Bindemittel können für bewehrte und unbewehrte Beton-, Mörtel-Konstruktionen sowohl im Neubau als auch in der Bauwerkserhaltung eingesetzt werden.

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung kalkhydratreicher Bindemittel für Betone, Mörtel, Putze, Estriche oder Schlämme auf die Verwendung der so hergestellen Bindemittel.

Es ist bekannt, daß eine Korrosion der Bewehrung in Beton nur stattfinden kann, wenn der pH-Wert unter 9 absinkt und damit die Passivierung aufgehoben wird. Ursache für das Absinken des pH-Wertes ist unter anderem eindringendes CO₂ aus der Luft. Das in den Zementstein eindiffundierende CO₂ wandelt das in der Porenlösung vorhandene Calciumhydroxid zu Cacliumcarbonat (Carbonatisierung) um. Dabei findet folgende Reaktion statt:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \xrightarrow{H_2O} CaCO_3 + H_2O$$

Mit aufgebrauchtem Calciumhydroxid sinkt der pH-Wert des Betons bzw. Mörtels, Estriches fortschreitend von außen nach innen ab, und zwar von ursprünglich ungefähr 12,5 auf etwa 9. Tritt nun hierzu noch Sauerstoff und Feuchtigkeit, kommt es zur Korrosion des Bewehrungsstahles, deren Folgen Bauschäden in Form von Rissen, Abplatzungen mit zum Teil hoher wirtschaftlicher Tragweite sind.

Durch die Carbonatisierung tritt auch eine Veränderung des Zementsteines ein. Das sich bildende Calciumcarbonat (CaCO₃) lagert sich in den Poren des Zementsteines ab und führt so zu einem dichteren und festeren Gefüge, wodurch das Eindringen von Feuchtigkeit und Gasen in den Beton bzw. Mörtel usw. deutlich vermindert wird. Das bedeutet, je mehr Kalkhydrat einerseits zur Bildung von Calciumcarbonat mit seiner abdichtenden Wirkung bzw. andererseits zur Aufrechterhaltung des für die Passivierung des Stahles erforderlichen pH-Wertes im Beton und Mörtel zur Verfügung steht, um so langsamer schreitet das Absinken des pH-Wertes fort.

Eine vollständige und dauerhafte Verhinderung des Carbonatisierungsfortschrittes zur Vermeidung der Korrosion der Stahlbewehrung in Betonen und Mörteln ist nach dem gegenwärtigen praktizierten Stand der Technik nicht möglich, wie sich aus Jungwirth/Beyer/Grübl "Dauerhafte Betonbauwerke", Beton-Verlag 1986, ergibt. Als Schutzmaßnahmen werden einerseits direkte Verfahren eingesetzt, bei denen die Oberfläche des Stahles selbst beschichtet wird. Dazu verwendete Stoffsysteme sind beispielsweise Erdalkalihydroxide und Bitumen, Naturöle, Silikate, Mennige und Bitumen, Fluorcopolymere, Calciumhydroxid, Calciumnitrit und Butadienkautschuk sowie Polysiloxane in Mischpolymerisation mit Styrol. Die Bereitstellung dieser Materialien ist mit zum Teil erheblichem wirtschaftlichem Aufwand verbunden und vor allem mit ökologischen und gesundheitlichen Problemen behaftet. Die andererseits gegenwärtig angewendeten indirekten, stofflich-verfahrenstechnischen Möglichkeiten, Betone und Mörtel vor dem Eindringen von Gasen zu schützen, sind nur von begrenzter Wirkungsdauer.

Aus der noch nicht in die Praxis umgesetzten DE 40 23 226 C1 ist es zur Herstellung kalkhydratreicher Bindemittel für Betone oder Mörtel bekannt, gepreßtes Kalkhydrat einzusetzen. In Versuchen hat sich herausgestellt, daß zwar die oben geschilderten Probleme zumindest teilweise gelöst werden können, daß jedoch das gepreßte Kalkhydrat in seiner Konform beim Mischen zu Beton, Mörtel, Putz oder Estrich nicht ausreichend stabil ist, so daß der gewünschte, sehr niedrige Wasseranspruch nicht zu halten ist. Des weiteren ist das Herstellen von gepreßtem Kalk relativ aufwendig und teuer.

Aus der DE-PS 9 31 534 ist ein Verfahren zur Herstellung haltbarer Formlinge aus Erdalkalihydroxiden oder -oxiden oder solche enthaltenden Massen bekannt geworden, bei dem das spezifische Ausgangsprodukt durch Vergasungsrückstände der Acetylenentwicklung aus Carbid und/oder durch Abfallkalkstaub von Carbidöfen gebildet ist. Diese kalkhaltigen Massen werden von ungelöschten und gröberen Bestandteilen befreit und ohne Anwendung von Preßdruck einer Granulierung unterworfen. Das so erhaltene Kalkhydrat in Form von harten haltbaren Granülen wird bspw. als Katalysator und bei Gasreinigungs- oder katalytischen Prozessen verwendet. Diese Druckschrift beschreibt, daß vom bisherigen bekannten Formverpressen des Ausgangsproduktes deshalb abgegangen werden soll, damit eine staubfreie Herstellung des Kalkhydrates möglich ist. Die daraus hergestellten Katalysatoren sollen auf Dauer haltbar sein, so daß deren Festigkeit durch bspw. Sintern auf Dauer erhöht werden soll. Ausgangsprodukt und Anwendung, wie sie hier beschrieben sind, unterscheiden sich somit erheblich von den beschriebenen Ausgangsüberlegungen.

Aus Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, Bd. 2, Verlag Chemie, Weinheim 1972, S. 313 ist die Härtung von Granalien zwar ebenfalls beschrieben, jedoch betrifft auch dieses Verfahren grobstückige Produkte, die für eine Weiterverarbeitung als feste Körper vorliegen müssen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die eingangs genannten Nachteile zu vermeiden und ein kalkhydratreiches Bindemittel für Beton, Mörtel, Putze, Estriche oder Schlämme zu schaffen, dessen Herstellung weniger aufwendig ist und bei dem die Stabilität der äußeren Haut während der Verarbeitung gewährleistet ist, um danach das alkalische Milieu im genannten Produkt dauerhaft erhalten zu können.

Zur Lösung dieser Aufgabe sind bei einem Verfahren zur Herstellung kalkhydratischer Bindemittel für Betone, Mörtel, Putze, Estriche oder Schlämme die im Anspruch 1 angegebenen Merkmale vorgesehen.

Während handelsübliche Zemente beim Härten herstellungsbedingt zu einem begrenzten Kalkhydratgehalt in Betonen, Mörteln, Putzen oder Estrichen führen und bei der Erhärtungsreaktion von Portlandzementen maximal ungefähr 30 Gew.-% Kalkhydrat bezogen auf den Zement entstehen, d. h. bei einem Beton, Mörtel, Putz oder Estrich mit einem Mischungsverhältnis von Bindemittel zu Zuschlag von 1:6 in Gewichtsteilen der Kalkhydratanteil auf ungefähr 4 Gew.-% bezogen auf den Trockenbeton bzw. Trockenmörtel, Trockenputz oder -estrich begrenzt ist, beschreibt die Erfindung ein Verfahren, welches es ermöglicht, Kalkhydrat durch Granulieren korngrößenmäßig so aufzubereiten, daß sich in Folge der kleineren spezifischen Oberfläche des

4325920C1 | 5

60

10

15

25

DE 43 25 829 C1

Kalkhydrates der Wasseranspruch verringert.

Vorteilhafte Ausgestaltungen des Verfahrens zur Herstellung kalkhydratreicher Bindemittel für Beton, Mörtel, Putz, Estrich oder Schlämme ergeben sich aus den Merkmalen einzelner oder mehrerer der Unteransprüche 2 bis 5.

Die nach den Ansprüchen 1 bis 5 hergestellten Bindemittel können gemäß den Ansprüchen 6 bis 11 in vielfältiger Weise verwendet werden.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung kalkhydratischer Bindemittel für Betone, Mörtel, Putze oder Estriche wird granuliertes Kalkhydrat eingesetzt. Dazu wird handelsübliches Kalkhydrat derart granuliert, daß sich eine im wesentlichen kugelige Kornform (im Gegensatz zum gepreßten und gemahlenen Kalkhydrat, das zu einer splittigen Kornform führt) ergibt, die eine Größenordnung von etwa 0,1 bis 4 mm, vorzugsweise von 1 bis 2 mm aufweist. Diese kugelige Kornform ist insoweit eine sehr günstige Form, als sie eine geringe Oberfläche aufweist. Diese Oberfläche bzw. die kugelige Haut des granulierten Kalkhydratkornes ist stabil, und zwar derart, daß die Stabilität hält, bis der Beton, Mörtel, Putz oder Estrich verarbeitet ist. Dadurch ergibt sich bei der Verarbeitung eine Reduzierung des Wasseranspruchs.

Um in jedem Falle eine ausreichende Stabilität der äußeren Haut des granulierten Kalkhydratkornes zu erreichen, wird diese Oberfläche bzw. äußere Haut des Kornes künstlich stabilisiert. Dies kann beispielsweise dadurch erfolgen, daß dem Kalkhydrat ein Zusatzstoff beigegeben wird, der die Stabilität der äußeren Haut während der Verarbeitung des Betons, Mörtels, Putzes, Estriches oder Schlämme gewährleistet, also verhindert, daß das Kalkhydratkorn während der Verarbeitung zu Beton, Mörtel, Putz, Estrich oder Schlämme aufbricht. Zur Stabilisierung der Oberfläche des Kalkhydratkornes kann es auch möglich sein, das Korn bzw. Granulat an der Oberfläche beim Granulieren oder nach dem Granulieren zu vereisen. Die Stabilisierung bewirkt, daß das Granulat bzw. das Korn, wie bereits erwähnt, beim Mischen nicht aufbricht, aber dann aufbrechen kann und wird, wenn der Beton, Mörtel, Putz, Estrich oder Schlämme verarbeitet ist. Dann kann das Calciumhydrat in Reaktion gehen, und der Beton bzw. Mörtel, Putz, Estrich oder die Schlämme bringt dann einen Überschuß an pH-Wert.

20

Das so hergestellte Bindemittel mit bzw. aus granuliertem Kalkhydrat kann in vielfältiger Weise verwendet werden. Beispielsweise ist es möglich, das granulierte Kalkhydrat zur Herstellung von Beton, Mauer- und Putzmörtel, Estrich und Schlämmen, all diese sowohl in nasser wie auch in trockener Form zu verwenden, wobei diese bis zu 100% aus granuliertem Kalkhydrat bestehen können. Hinsichtlich der Dauerhaftigkeit von Betonen, Mörteln, Putzen oder Estrichen sind kalkhydratreiche Ausgangsmischungen besonders gut geeignet, da nach dem Erhärten das Calciumcarbonat in großen Mengen für abdichtende und rißheilende Umlagerungsprozesse zur Verfügung steht. Je mehr Calciumhydroxid bzw. Calciumcarbonat ein Mörtel usw. enthält, umso länger und wirksamer können solche Umlagerungsprozesse stattfinden. Erhöhte Calciumcarbonatgehalte in Form von Kalksteinzuschlag können derartige Umlagerungsprozesse nur begrenzt unterstützen, da bei natürlichem Kalkstein die Größe der Calcitkristalle in der Regel erheblich größer ist und damit die Löslichkeit entsprechend geringer als bei Calciumcarbonat, welches sich in Mörteln aus Calciumhydroxid durch CO₂-Aufnahme bildet.

In der Praxis gab es keine Möglichkeit, Kalkhydrat in größerer Menge dem Beton, Mörtel, Putz oder Estrich zuzusetzen. Die nach DIN 1060 geforderte Feinheit der Kalkhydrate und der daraus resultierende hohe Wasseranspruch führen dazu, daß bei einem Kalkhydrat von z. B. 25 M-% bereits während des Erhärtungsprozesses Schwindrisse auftreten. Die Kalkhydratgehalte der derzeit eingesetzten Mörtel sind daher sehr niedrig; sie liegen ungefähr bei nur 10 M-%.

Das erfindungsgemäß durch Granulieren modifizierte Kalkhydrat besitzt gegenüber handelsüblichen Kalkhydraten einen wesentlichen geringeren Wasseranspruch. Es können nun Betone, Mörtel, Putze und Estriche und Schlämme mit höheren Kalkhydraten hergestellt und somit die Dauerhaftigkeit erheblich verbessert werden. Zum Korrosionsschutz von Stahlbewehrungen durch Aufrechterhaltung eines pH-Wertes von größer 9 an der Grenzfläche zwischen Stahlbewehrung und Beton, Mörtel, Putz oder Estrich, wird das granulierte Kalkhydrat erfolgreich eingesetzt werden können. Das kalkhydratreiche Bindemittel kann ferner in mineralischen Beschichtungssystemen zur Verbesserung der Dauerhaftigkeit eingesetzt werden. Ein weiteres Verwendungsgebiet ist der Bereich der Denkmalpflege und der Altbausanierung.

Patentansprüche

- 1. Verfahren zur Herstellung kalkhydratreicher Bindemittel für Betone, Mörtel, Putze, Estriche oder Schlämme, dadurch gekennzeichnet, daß Kalkhydrat mit im wesentlichen kugeliger Kornform eingesetzt wird, wobei die im wesentlichen kugelige Kornform des Kalkhydrats durch Granulieren erzeugt wird und die Oberfläche des granulierten Kalkhydrats derart stabilisiert wird, daß das Granuliert beim Mischen nicht aufbricht, sondern erst wenn der Beton, Mörtel, Putz, Estrich oder Schlämme verarbeitet worden ist.
- 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bis zu 100% Kalkhydrat mit im wesentlichen kugeliger Kornform eingesetzt wird.
- 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Kalkhydrat mit einer Korngröße von etwa 0,1 bis 4 mm eingesetzt wird.
- 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß Kalkhydrat mit einer Korngröße von etwa 1 bis 2 mm eingesetzt wird.
- 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Stabilisierung der Oberfläche des granulierten Kalkhydrats durch Beigabe eines Zusatzes oder durch Vereisen der Kornoberfläche durchgeführt wird.
 6. Verwendung des nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5 hergestellten Bindemittels in Beton, Mörtel, Putz, Estrich, Schlämmen, sowohl in nasser als auch in trockener Form.
- 7. Verwendung des nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5 hergestellten Bindemittels in Kalktrocken-

3

423E030C1 | -

DE 43 25 829 C1

mörtel.

8. Verwendung des nach Anspruch 3 oder 4 hergestellten Bindemittels mit bis zu 30 Gew.-% Kalkhydrat bezogen auf Trockenbeton oder Trockenmörtel.

9. Verwendung des nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5 hergestellten Bindemittels zum Korrosionsschutz von Stahlbewehrungen durch Aufrechterhaltung eines pH-Wertes von größer 9 an der Grenzfläche zwischen Stahlbewehrung und Beton, Mörtel, Putz oder Estrich.

10. Verwendung des nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5 hergestellten Bindemittels in mineralischen Beschichtungssystemen.

11. Verwendung des nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5 hergestellten Bindemittels im Bereich der Denkmalpflege und der Bauwerksanierung, insbesondere der Altbausanierung.